

CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)Applicant(s): **Masato NISHIKAWA et al.**

Docket No.

2003JP307Serial No.
10/550,110Filing Date
September 19, 2005Examiner
EGWIM, Kelechi ChidiGroup Art Unit
1796**Invention: AUXILIARY FOR FORMING FINE PATTERN AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME**I hereby certify that this **JP 11-38642 A - 19 Pages***(Identify type of correspondence)*is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The
Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on **November 20, 2008***(Date)***MARIA T. SANCHEZ***(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)*

A handwritten signature in black ink that reads "Maria T. Sanchez".

*(Signature of Person Mailing Correspondence)***Note: Each paper must have its own certificate of mailing.**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-38642

(43)公開日 平成11年(1999)2月12日

(51)Int.Cl.⁶
G 0 3 F 7/32
7/004 5 1 2
7/027 5 0 2
7/028
7/038 5 0 3

識別記号

F I
C 0 3 F 7/32
7/004 5 1 2
7/027 5 0 2
7/028
7/038 5 0 3

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-192651

(22)出願日 平成9年(1997)7月17日

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 天野倉 仁

茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

(72)発明者 太田 文彦

茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

(72)発明者 小畠 立子

茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

(74)代理人 弁理士 穂高 哲夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感光性永久マスクパターンの製造法及び現像液

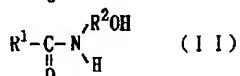
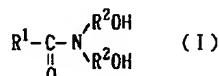
(57)【要約】

【課題】 従来の感光性永久マスクの現像時間、解像性及び現像残渣における問題点を解消した感光性永久マスク材料用現像液及びこれを用いた感光性永久マスクパターンの製造法を提供する。

マスク材料用現像液及びこれを用いた感光性永久マスクパターンの製造法。

【解決手段】 一般式(I)又は一般式(II)

【化1】

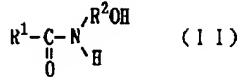
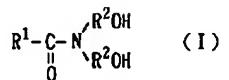


(式中、R¹は炭素数1~20のアルキル基を示し、R²は炭素数1~20のアルキレン基を示す)で表される化合物を含有する現像液であって、(A)酸価が20~300、重量平均分子量が400~500,000の樹脂、(B)エチレン性不飽和結合を分子内に1個以上有する光重合性化合物及び(C)光重合開始剤を含有して感光性永久マスク材料を現像するための感光性永久

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(I)又は一般式(II)

【化1】



(式中、R¹は炭素数1～20のアルキル基を示し、R²は炭素数1～20のアルキレン基を示す)で表される化合物を含有する現像液であって、(A)酸価が20～300、重量平均分子量が400～500,000の樹脂、(B)エチレン性不飽和結合を分子内に1個以上有する光重合性化合物及び(C)光重合開始剤を含有してなる感光性永久マスク材料を現像するための感光性永久マスク材料用現像液。

【請求項2】 一般式(I)又は一般式(II)で表される化合物において、R¹が炭素数3～14のアルキル基である請求項1記載の感光性永久マスク材料用現像液。

【請求項3】 一般式(I)又は一般式(II)で表される化合物において、R²が炭素数1～8のアルキレン基である請求項1又は2記載の感光性永久マスク材料用現像液。

【請求項4】 一般式(I)又は一般式(II)で表される化合物において、R¹が炭素数4～9のアルキル基である請求項1、2又は3記載の感光性永久マスク材料用現像液。

【請求項5】 (A)酸価20～300、重量平均分子量が400～500,000の樹脂が、両末端にカルボキシル基を有し、かつ、アミド結合、ポリアルキレンエーテル構造及び/又はポリアルキレンカーボネート構造を有するジカルボン酸(a)に、エポキシ樹脂(b)を当量比[(b)のエポキシ基/(a)のカルボキシル基]が0.5以上の条件で反応させて得られるアミドエポキシ樹脂(c)及び/又は(c)にモノカルボン(d)を当量比[(d)のカルボキシル基/(c)のエポキシ基]が1以上の条件で反応させて得られる不飽和基変性アミドエポキシ樹脂(e)に対して、環状多価カルボン酸モノ無水物(f)を当量比[(f)の酸無水物基/(c)及び/又は(e)の水酸基]が0.1～2の範囲、光重合成不飽和基含有モノイソシアネート(g)を当量比[(g)のイソシアネート基/(c)及び/又は(e)の水酸基]が0～2の範囲で反応させることにより得られたカルボキシル基含有不飽和基変性アミドエポキシ樹脂である請求項1記載の感光性永久マスク材料用現像液。

【請求項6】 (1)請求項1、2、3、4又は5記載の感光性永久マスク材料を基板上に膜として形成する工

程、(2)活性光線を画像状に照射する工程及び(3)不要部を請求項1、2、3、4又は5記載の感光性永久マスク材料用現像液により現像して除去する工程からなることを特徴とする感光性永久マスクパターンの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性永久マスク材料用現像液、これを用いた感光性永久マスクパターンの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、プリント回路板製造において、プリント回路板の永久保護被膜として、感光性永久マスクが広く用いられている。本来感光性永久マスクは半田付け時のはんだブリッジの防止、及び使用時の導体部の腐食防止と電気絶縁性の保持等を目的として使用されている。

【0003】近年、プリント回路基板の中で、0.4mm以下のポリエスチルフィルムやポリイミドフィルムを用いたフィルム状の基材を用いたフレキシブル回路基板(Flexible printed circuit board; 以下、FPCと略す)の需要が高まっており、このFPCには(1)機器に折曲げて組み込むことで省スペース化が可能、(2)可動部に配線として利用できる、等の特長があり、このFPCにも永久保護被膜として高密度実装可能な感光性永久マスクが用いられつつある。通常FPC用の感光性永久マスクをカバーレイあるいはカバーコートと呼び、一般にドライフィルム型のもの(ドライフィルムの貼付で形成されるもの)をカバーレイ、溶液型(溶液を用いて製膜されたもの)をカバーコートと呼んでいる。このカバーレイあるいはカバーコートは半田付け時のはんだブリッジの防止、及び使用時の導体部の腐食防止と電気絶縁性の保持等を目的とする以外に、連続屈曲による配線の断線を抑制するために用いられている。

【0004】また、近年の超LSIの高集積化に伴いQFP等のアウターリードの狭ピッチ化が進んでいる中、リードピッチ間0.3mmの半導体パッケージが実用段階に入っているが、ピッチ間0.3mmのQFPに限界を感じた北米等ではBGA(ボールグリッドアレイ)パッケージが提唱され、実用化されている。このBGAとは、プリント回路板に半導体素子をワイヤーボンディング法(金線接続)により接続し、封止剤で封止した半導体パッケージであり、はんだボールを用いてプリント回路板(マザーボード)に面実装される。また、このBGAと同様に半導体素子を直接プリント回路板にワイヤーボンディング法(金線接続)で接続するチップオンボード(COB)法も腕時計の分野等で実施されている。これらBGA、COBにもプリント回路板の永久保護被膜として感光性永久マスク材料が使用されている。

【0005】現在、上記した感光性永久マスクのパターン形成における現像工程において、通常は炭酸ナトリウム又は炭酸カリウム水溶液の現像液を用いるのが一般的であるが、感光性永久マスクはプリント回路板等の配線パターン形成などに用いられる感光性レジストよりもアミド基、エポキシ基、エステル基、及び芳香族環等が大量に含まれる化合物となっているため、(1)現像時間が長すぎる、(2)解像性が悪い、(3)現像残渣が発生する、等現像に関与する問題が多発している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の感光性永久マスクの現像時間、解像性及び現像残渣における問題点を解消した感光性永久マスク材料用現像液及びこれを用いた感光性永久マスクパターンの製造法に関する。

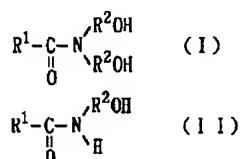
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、現像液中に一般式(I)又は一般式(II)で表される化合物を添加することにより現像残渣の発生しない感光性永久マスクが形成できることを見いだした。現像液中に一般式(I)又は一般式(II)で表される化合物を添加することにより現像残渣の発生がなくなる理由は、一般式(I)又は一般式(II)で表される化合物が界面活性を示し、現像液の感光性永久マスク材料との親和性を高めているためと推測される。

【0008】すなわち、本発明は一般式(I)又は一般式(II)

【0009】

【化2】



(式中、R¹は炭素数1～20のアルキル基を示し、R²は炭素数1～20のアルキレン基を示す)で表わされる化合物を含有する現像液であって、(A)酸価20～300、重量平均分子量が400～500,000の樹脂、(B)エチレン性不飽和結合を分子内に1個以上有する光重合性組成物及び(C)光重合開始剤を含有してなる感光性永久マスク材料を現像するための感光性永久マスク材料用現像液に関する。

【0010】また、本発明は、(イ)上記の感光性永久マスク材料を基板上に膜として形成する工程、(ロ)活性光線を画像状に照射し、露光部を光硬化させる工程及び(ハ)不要部を前記の感光性永久マスク材料用現像液により現像除去する工程からなる感光性永久マスクパターンの製造法に関する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の(A)成分の樹脂は酸価が20～300mg KOH/g、重量平均分子量が400～500,000であれば、特に制限はないが、好ましくは以下に示すアクリル樹脂、エポキシ樹脂、共役ジエン(共)重合体にカルボン酸を付加した樹脂、ポリアミド酸、アミドエポキシ樹脂が用いられる。

【0012】(1)アクリル樹脂としては、(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸エステルを必須成分として共重合した樹脂が挙げられる。アクリル酸及びメタアクリル酸はそれらを単独でもしくは両者を併用して用いることができ、その使用量は、ポリマーの酸価が20～300の範囲となるよう適宜使用される。

【0013】(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、n-オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-デシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシヘチルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、(メタ)アクリル酸グリシジル等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0014】この中でメタクリレートは好適で、特に、アクリル樹脂を構成する共重合モノマーの総量100重量部に対して60～85重量部用いると、レジスト膜の粘着性がなくなり、傷がつきにくく、また、レジスト膜同志を重ねても粘着しないので、レジスト膜を形成した基板を積み重ねることが可能となり好ましい。

【0015】必須共重合モノマーとしての(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸エステル以外に必要に応じて用いられる共重合モノマーとしては、アクリロニトリル、スチレン、塩化ビニル等の一般的な重合性モノマーが挙げられ、これらは一種単独で、又は二種以上組み合わせて用いることができる。

【0016】上記アクリル樹脂は、前記のモノマーを有機溶媒中でアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレニトリル、過酸化ベンゾイル等の重合開始剤を用いる一般的な溶液重合により得ることができる。この場合、用いる有機溶媒に特に制限はないが、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどの親水性の有機溶媒やトルエン、キシレン、ベンゼン等の疎水性の有機溶媒が用いられる。

【0017】また、グリシジル基を有するアクリル樹脂に(メタ)アクリル酸エステルを反応させ、樹脂中に(メタ)アクリロイル基を含有させてもよい。

【0018】(2)エポキシ樹脂としては、例えば、オクソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ハロゲン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂、トリスー(ヒドロキシフェニル)メタントリグリシジルエーテル、テトラグリシジル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン等の少なくとも2個のエポキシ基及びフェノール性の水酸基を有する芳香族系エポキシ樹脂あるいは2級の水酸基を有するフェノキシ樹脂に多塩基酸無水物を付加させたものが挙げられる。

【0019】ノボラック型エポキシ樹脂は、例えば、オルソクレゾール、フェノール、ハロゲン化フェノール等とアルデヒドを酸触媒の存在下に反応させて得られるノボラック型樹脂のフェノール性水酸基にアルカリの存在下にエピクロルヒドリンを反応させて得られるもので、商業的に入手可能である。

【0020】オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、チバ・ガイギー社製、アラルダイトECN1299(軟化点80℃、エポキシ当量230)、ECN1273(軟化点73℃、エポキシ当量230)、日本化薬(株)製ECON104(軟化点90~100℃、エポキシ当量225~245)、ECON103(軟化点80~90℃、エポキシ当量215~235)、ECON102(軟化点70~80℃、エポキシ当量215~235)、ECON101(軟化点65~69℃、エポキシ当量205~225)等が挙げられる。

【0021】フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばシェル社製、エピコート152(エポキシ当量175)、エピコート154(エポキシ当量176~181)、ダウケミカル社製、DEN431(エポキシ当量172~179)、DEN438(エポキシ当量175~182)、東都化成(株)製、YDPN-638(エポキシ当量170~190)、YDPN-601(エポキシ当量180~220)、YDPN-602(エポキシ当量180~220)等が挙げられる。ハロゲン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、日本化薬(株)製、BREN(エポキシ当量270~300、臭素含有量35~37重量%、軟化点80~90℃)等の臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0022】フェノキシ樹脂としては、ユニオンカーバイド社製商品名UCAR Phenox PKHJ等が商業的に入手可能である。

【0023】上記少なくとも2個のエポキシ基及びフェノール性の水酸基を有するエポキシ樹脂中のエポキシ基又は水酸基と反応させる多塩基酸無水物としては、例えば、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水2置換ブテニルテトラヒドロフタル酸、無水イ

タコン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水アルケニル酸、無水ドデセニルコハク酸、無水トリカルバリル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、無水マレイン酸のリノレイン酸付加物、無水クロレンド酸、メチルシクロベンタジエンの無水マレイン酸付加物、無水アルキル化エンドアルキレンテトラヒドロフタル酸、無水トリメリット酸等が挙げられる。

【0024】また、場合によっては上記エポキシ樹脂中の遊離のエポキシ基又は水酸基に不飽和カルボン酸を反応させ、樹脂中に(メタ)アクリロイル基を含有させてもよい。不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 β -フリルアクリル酸、 β -ースチリルアクリル酸、 α -シアノケイ皮酸、ケイ皮酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸が挙げられる。これらの不飽和カルボン酸は単独、もしくは組み合わせて用いることができる。

【0025】(3)共役ジエン(共)重合体に不飽和カルボン酸を付加したもの;共役ジエン(共)重合体としては、ブタジエン及びイソアレン等の炭素数4~5の共役ジオレフィンの低重合体、又はこれらの共役ジオレフィンの1種又は2種以上とエチレン性不飽和結合を有するこれらの共役ジオレフィン以外のモノマー、特にイソブチレン、ジイソブチレン、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルトルエンのような脂肪族又は芳香族モノマーとの低重合度共重合体が挙げられる。これらは2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0026】共役ジエン(共)重合体に付加させる不飽和カルボン酸としては、前記したエポキシ樹脂中の水酸基又はエポキシ基と反応させるものと同様のアクリル酸、メタクリル酸、 β -フリルアクリル酸、 β -ースチリルアクリル酸、 α -シアノケイ皮酸、ケイ皮酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、又は無水マレイン酸、無水シトラコン酸等の多塩基酸無水物が挙げられる。

【0027】さらに、上記の反応で得られた不飽和カルボン酸の反応物にアルコール性水酸基を有する重合性モノマーを反応させてもよい。アルコール性水酸基を有する重合性モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0028】(4)ポリアミド酸としては、テトラカルボン酸二無水物を含有する酸成分とジアミンとを有機溶媒中に開環重付加反応することにより得られる樹脂が挙げられる。

【0029】上記テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二

無水物、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、スルホニルジタル酸無水物、m-ターフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、p-ターフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(2, 3-又は3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(4-(2, 3-又は3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル)プロパン二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(4-(2, 3-又は3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル)プロパン二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン二無水物、4, 4'-オキシジタル酸無水物等が挙げられ、その使用量は得られるポリアミド酸の透光性が低下しない量であることが好ましく、酸成分全体に対して10~80mol%の量で使用することが好ましい。これらは単独で又は二種以上を組み合わせて用いられる。

【0030】上記のジアミンとしては、特に制限はないが、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン及びメタフェニレンジアミンが好ましく、これらは単独で又は二種以上を組み合わせて用いられる。

【0031】(5)アミドエポキシ樹脂としてはアミド基を有するジカルボン酸とエポキシ樹脂を原料とし、重合してなる樹脂が挙げられる。アミド基を有するジカルボン酸としては、カルボキシル基を有し、かつ、アミド結合、ポリアルキレンエーテル構造及び/又はポリアルキレンカーボネット構造を有するジカルボン酸(a)が挙げられ、例えば、ポリアルキレンエーテル構造を有するジカルボン酸及び/又はポリアルキレンカーボネット構造を有するジカルボン酸を必須成分として含んでなる多価カルボン酸成分(a-1)とジイソシアネート(a-2)とを当量比[(a-1)のカルボキシル基/(a-2)のイソシアネート基]が1を超える条件で反応(脱炭酸アミド化)させて得られるもの、多価カルボン酸成分(a-1)と公知のジアミンとを当量比[(a-1)のカルボキシル基/公知のジアミンのアミノ基]が1を超える条件で反応(脱水アミド化)させて得られるものなどが挙げられる。これらの中では、原料同士の反応性が高い、反応収率が高いなどの製造の容易さ等の点で、多価カルボン酸成分(a-1)とジイソシアネート(a-2)とを当量比[(a-1)のカルボキシル基/(a-

-2)のイソシアネート基]が1を超える条件で反応させて得られるものが好ましい。

【0032】この当量比[(a-1)のカルボキシル基/(a-2)のイソシアネート基]は、1.03~3とすることが好ましく、1.05~2とすることがより好ましく、1.1~1.5とすることが特に好ましい。この当量比[(a-1)のカルボキシル基/(a-2)のイソシアネート基]が1.03未満ではカルボキシル基をもたないものが生成し易く、また、反応が制御しにくい(反応系がイソシアネート基の副反応によりゲル化し易い)傾向があり、また、次のエポキシ樹脂(b)との反応が困難になる傾向があり、当量比が3を超えると多価カルボン酸成分(a-1)が未反応物として残存し易く、カルボキシル基含有不飽和基変性アミドエポキシ樹脂の耐熱性等が低下する傾向がある。これらの両末端にカルボキシル基を有し、かつ、アミド結合、ポリアルキレンエーテル構造及び/又はポリアルキレンカーボネット構造を有するジカルボン酸(a)は、単独で又は二種以上組み合わせて用いられる。

【0033】上記多価カルボン酸成分(a-1)中のポリアルキレンエーテル構造を有するジカルボン酸及び/又はポリアルキレンカーボネット構造を有するジカルボン酸の配合量は、10~95重量%とすることが好ましく、30~90重量%とすることがより好ましく、50~80重量%とすることが特に好ましい。配合量が10重量%未満では、低弾性、高伸長性のカルボキシル基含有不飽和基変性アミドエポキシ樹脂が得られなくなる傾向がある。

【0034】ポリアルキレンエーテル構造を有するジカルボン酸としては、特に制限はなく、例えば、ポリオキシアルキレンジアミン変性ジカルボン酸、ポリオキシアルキレングリコール変性ジカルボン酸、ポリオキシアルキレンジカルボン酸(和光純薬工業(株)製商品名ポリ(オキシエチレン)ジグリコール酸1,000(平均分子量1,000)、ポリ(オキシエチレン)ジグリコール酸3,000(平均分子量3,000)等)などが挙げられる。これらの中では、耐熱性向上、耐加水分解性向上等の点でポリオキシアルキレンジアミン変性ジカルボン酸が好ましく、原料の汎用性が高い、組成の設計裕度が広い、廉価等の点でポリオキシアルキレングリコール変性ジカルボン酸が好ましい。

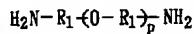
【0035】ポリオキシアルキレンジアミン変性ジカルボン酸としては、特に制限はなく、例えば、ポリオキシアルキレンジアミンと環状トリカルボン酸モノ無水物とを当量比[ポリオキシアルキレンジアミンのアミノ基/環状トリカルボン酸モノ無水物の酸無水物基]が実質的に1の条件で反応(脱水アミド化)させて得られるポリオキシアルキレンジイミドジカルボン酸、ポリオキシアルキレンジアミンと環状テトラカルボン酸二無水物とを当量比[ポリオキシアルキレンジアミンのアミノ基/環

状テトラカルボン酸二無水物の酸無水物基]が1を超える条件で反応(脱水イミド化)させて得られるポリオキシアルキレンポリイミドジアミンと環状トリカルボン酸モノ無水物とを当量比[ポリオキシアルキレンポリイミドジアミンのアミノ基/環状トリカルボン酸モノ無水物の酸無水物基]が実質的に1の条件で反応(脱水イミド化)させて得られるポリオキシアルキレンポリイミドジカルボン酸、ポリオキシアルキレンジアミンとジカルボン酸とを当量比[ジカルボン酸のカルボキシル基/ポリオキシアルキレンジアミンのアミノ基]が1を超える条件で反応(脱水アミド化)させて得られるポリオキシアルキレンポリアミドジカルボン酸などが挙げられる。これらの中では、合成が容易、有機溶剤に対する溶解性向上等の点でポリオキシアルキレンジイミドジカルボン酸が好ましい。これらのポリオキシアルキレンジアミン変性ジカルボン酸は、単独で又は二種以上組み合わせて用いられる。

【0036】ポリオキシアルキレンジアミン変性ジカルボン酸の製造原料であるポリオキシアルキレンジアミンとしては、特に制限はなく、例えば次式で表わされるものが挙げられる。

【0037】

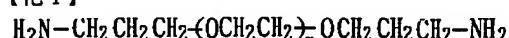
【化3】



(式中、R₁は炭素数1～10のアルキレン基を表し、pは1～500の整数である。)具体的な例示化合物としては、次式

【0038】

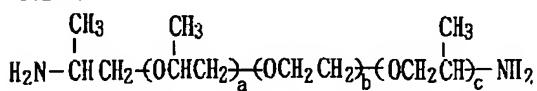
【化4】



(式中、xは10～300の整数である。)で表わされる広栄化学工業(株)製商品名PEGPA-1000(平均分子量1,100)、和光純薬工業(株)製商品名ポリ(オキシエチレン)ジプロピルアミン10,000(平均分子量9,000～10,000)、次式

【0039】

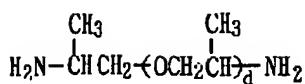
【化5】



(式中、a+cは平均2.5であり、bは平均8.5、15.5又は40.5である。)で表わされるハンツマンコーポレーション製商品名ジェファーミンED-600(bは平均8.5、平均分子量600)、ジェファーミンED-900(bは平均15.5、平均分子量900)、ジェファーミンED-2001(bは平均40.5、平均分子量2,000)等のポリオキシ(エチレン-末端部プロピレン)ジアミン、次式

【0040】

【化6】



(式中、dは平均2～3、5～6、33又は68である。)で表わされるハンツマンコーポレーション製商品名ジェファーミンD-230(dは平均2～6、平均分子量230)、ジェファーミンD-400(dは平均5～6、平均分子量400)、ジェファーミンD-2000(dは平均33、平均分子量2,000)、ジェファーミンD-4000(dは平均68、平均分子量4,000)等のポリオキシプロピレンジアミンなどが挙げられる。このうち、無機アルカリ水溶液に対する溶解性向上等の点で親水性のポリオキシ(エチレン-末端部プロピレン)ジアミンが好ましく、また、耐水・耐湿性向上、有機溶剤に対する溶解性向上等の点でポリオキシプロピレンジアミンが好ましい。これらのポリオキシアルキレンジアミンは、単独で又は二種以上組み合せて用いられる。なお、ポリオキシアルキレンジアミンの分子量(アミン価からの算出値)は、200～10,000とすることが好ましく、500～5,000とすることがより好ましく、1,000～3,000とすることが特に好ましい。分子量が200未満では、低弾性、高伸長性のカルボキシル基含有不飽和基変性アミドエポキシ樹脂が得られなくなる傾向があり、また、カルボキシル基含有不飽和基変性アミドエポキシ樹脂の無機アルカリ水溶液に対する溶解性等が低下する傾向があり、分子量が10,000を超えるとカルボキシル基含有不飽和基変性アミドエポキシ樹脂の耐熱性等が低下する傾向がある。

【0041】ポリオキシアルキレンジイミドジカルボン酸やポリオキシアルキレンポリイミドジカルボン酸の製造原料である環状トリカルボン酸モノ無水物としては、特に制限はなく、例えば、トリメリット酸無水物、トリカルバリル酸無水物、マレイン酸無水物のリノレイン酸付加物、マレイン酸無水物のソルビン酸付加物などが挙げられる。これらの中では、反応性が高い、反応収率が大きい、廉価等の点でトリメリット酸無水物が好ましい。これらの環状トリカルボン酸モノ無水物は、単独で又は二種以上組み合せて用いられる。

【0042】ポリオキシアルキレンポリイミドジカルボン酸の製造原料である環状テトラカルボン酸二無水物としては、特に制限はなく、例えば、ピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、s-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸二無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトロメリテートなどが挙げられる。これらの環状テトラカルボン酸二無水物は、単独で又は二種以上組み合せて用いられる。

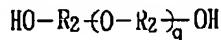
【0043】ポリオキシアルキレンポリアミドジカルボン酸の製造原料であるジカルボン酸としては、特に制限はなく、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、エイコサン二酸等の脂肪族ジカルボン酸、ダイマー酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4, 4'-ベンゾフェノンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸などが挙げられる。これらのジカルボン酸は、単独で又は二種以上組み合わせて用いられる。

【0044】ポリオキシアルキレングリコール変性ジカルボン酸としては、特に制限はなく、例えば、ポリオキシアルキレングリコールとジカルボン酸とを当量比〔ジカルボン酸のカルボキシル基/ポリオキシアルキレングリコールの水酸基〕が1を超える条件で反応（脱水エスエル化）させて合成されるものが挙げられる。この当量比〔ジカルボン酸のカルボキシル基/ポリオキシアルキレングリコールの水酸基〕は、1. 1～3とすることが好ましく、1. 3～2. 5とすることがより好ましく、1. 5～2とすることが特に好ましい。この当量比〔ジカルボン酸のカルボキシル基/ポリオキシアルキレングリコールの水酸基〕が1. 1未満では、片末端にしかカルボキシル基をもたないもの（他方の片末端に水酸基を有するもの）や両末端ともカルボキシル基をもたないもの（両末端に水酸基を有するもの）が生成し易く、当量比が3を超えると合成中、一度生成したポリオキシアルキレングリコール変性ジカルボン酸が、未反応物として残存するジカルボン酸により酸加水分解を起こし易くなり、カルボキシル基含有不飽和基変性アミドエポキシ樹脂の耐熱性等が低下する傾向がある。これらのポリオキシアルキレングリコール変性ジカルボン酸は、単独で又は二種以上組み合わせて用いられる。

【0045】ポリオキシアルキレングリコール変性ジカルボン酸を合成するためのポリオキシアルキレングリコールとしては、特に制限はなく、例えば次式で表わされるものが挙げられる。

【0046】

【化7】



（式中、R₂は炭素数1～10のアルキレン基を表し、qは1～500の整数である。）

具体的には例えば、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシンプロピレングリコール、ポリオキシ（プロピレン-末端部エチレン）グリコール、ポリオキシ（エチレン-末端部プロピレン）グリコール、ポリオキシ（ランダム-エチレン/プロピレン）グリコール、ポリテ

ラメチレンエーテルグリコールなどの公知の化合物が挙げられる。このうち、無機アルカリ水溶液に対する溶解性向上等の点で親水性のポリオキシエチレングリコール、ポリオキシ（プロピレン-末端部エチレン）グリコール、ポリオキシ（エチレン-末端部プロピレン）グリコール、ポリオキシ（ランダム-エチレン/プロピレン）グリコールが好ましく、また、耐水・耐湿性向上、有機溶剤に対する溶解性向上等の点でポリオキシプロピレングリコールが好ましく、また、得られるポリアルキレングリコール変性ジカルボン酸の耐加水分解性向上等の点でポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシ（エチレン-末端部プロピレン）グリコールが好ましい。これらのポリオキシアルキレングリコールは、単独で又は2種類以上組み合わせて用いられる。なお、ポリオキシアルキレングリコールの分子量（水酸価からの算出値）は、200～10, 000とすることが好ましく、500～5, 000とすることがより好ましく、1, 000～3, 000とすることが特に好ましい。分子量が200未満では、低弾性、高伸長性のカルボキシル基含有不飽和基変性アミドエポキシ樹脂が得られなくなる傾向があり、また、カルボキシル基含有不飽和基変性アミドエポキシ樹脂の無機アルカリ水溶液に対する溶解性等が低下する傾向があり、分子量が10, 000を超えるとカルボキシル基含有不飽和基変性アミドエポキシ樹脂の耐熱性等が低下する傾向がある。

【0047】ポリアルキレングリコール変性ジカルボン酸を合成するためのジカルボン酸としては、特に制限はなく、例えば、先に述べたポリオキシアルキレンジカルボン酸の製造原料であるジカルボン酸と同様なものが挙げられる。これらのジカルボン酸は、単独で又は二種以上組み合わせて用いられる。

【0048】ポリアルキレンカーボネート構造を有するジカルボン酸としては、特に制限はなく、例えば、ポリアルキレンカーボネートジオール変性ジカルボン酸などが挙げられる。

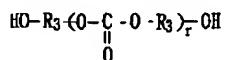
【0049】ポリアルキレンカーボネートジオール変性ジカルボン酸としては、特に制限はなく、例えば、ポリアルキレンカーボネートジオールとジカルボン酸とを当量比〔ジカルボン酸のカルボキシル基/ポリアルキレンカーボネートジオールの水酸基〕が1を超える条件で反応（脱水エステル化）させて合成されるものが挙げられる。この当量比〔ジカルボン酸のカルボキシル基/ポリアルキレンカーボネートジオールの水酸基〕は、1. 1～3とすることが好ましく、1. 3～2. 5とすることがより好ましく、1. 5～2とすることが特に好ましい。この当量比〔ジカルボン酸のカルボキシル基/ポリアルキレンカーボネートジオールの水酸基〕が1. 1未満では、片末端にしかカルボキシル基をもたないもの（他方の片末端に水酸基を有するもの）や両末端ともカルボキシル基をもたないもの（両末端に水酸基を有する

もの)が生成し易く、当量比が3を超えると合成中、一度生成したポリアルキレンカーボネートジオール変性ジカルボン酸が、未反応物として残存するジカルボン酸により酸加水分解を起こし易くなり、カルボキシル基含有不飽和基変性アミドエポキシ樹脂の耐熱性等が低下する傾向がある。これらのポリアルキレンカーボネートジオール変性ジカルボン酸は、単独で又は二種以上組み合わせて用いられる。

【0050】ポリアルキレンカーボネートジオール変性ジカルボン酸を合成するためのポリアルキレンカーボネートジオールとしては、特に制限はなく、例えば次式で表わされるものが挙げられる。

【0051】

【化8】



(式中、 R_3 は炭素数1～30のアルキレン基を表し、 r は1～200の整数である。)

具体的には例えば、上式において R_3 がn-ヘキサメチレン基であるポリ(n-ヘキサメチレン)カーボネートジオール(例えば、ダイセル化学工業(株)製商品名PLACCEL CD-205(平均分子量500)、PLACCEL CD-208(平均分子量800)、PLACCEL CD-210(平均分子量1,000)、PLACCEL CD-220(平均分子量2,000)等)、 R_3 がn-ヘキサメチレン基と3-メチル-1,5-ペンタメチレン基とからなるポリ(n-ヘキサメチレン/3-メチル-1,5-ペンタメチレン)カーボネートジオール(例えば、ダイセル化学工業(株)製商品名PLACCEL CD-205PL(平均分子量500)、PLACCEL CD-208PL(平均分子量800)、PLACCEL CD-210PL(平均分子量1,000)、PLACCEL CD-220PL(平均分子量2,000)等)、 R_3 がn-ヘキサメチレン基と1,4-シクロヘキサメチレン基とからなるポリ(n-ヘキサメチレン/1,4-シクロヘキサメチレン)カーボネートジオール(例えば、ダイセル化学工業(株)製商品名PLACCEL CD-205HL(平均分子量500)、PLACCEL CD-208HL(平均分子量800)、PLACCEL CD-210HL(平均分子量1,000)、PLACCEL CD-220HL(平均分子量2,000)等)、 R_3 がn-ノナメチレン基と2-メチル-1,8-オクタメチレン基とからなるポリ(n-ノナメチレン/2-メチル-1,8-オクタメチレン)カーボネートジオール(例えば、(株)クラレ商品名PNOC-1000(平均分子量1,000)、PNOC-2000(平均分子量2,000)等)などが挙げられる。これらの中では、ワニスの保存安定性、フィルム光線透過率の経時安定性等に優れたカルボキシル基含有不飽和基変性アミドエポ

キシ樹脂が得られる等の点で、常温で液状である非晶性のポリアルキレンカーボネートジオール(上記の例では、PLACCEL CD-PLシリーズ、PLACCEL CD-HLシリーズ)が好ましい。これらのポリアルキレンカーボネートジオールは、単独で又は二種以上組み合わせて用いられる。なお、ポリアルキレンカーボネートジオールの分子量(水酸価からの算出値)は、200～10,000とすることが好ましく、500～5,000とすることがより好ましく、1,000～3,000とすることが特に好ましい。分子量が200未満では、低弾性、高伸長性のカルボキシル基含有不飽和基変性アミドエポキシ樹脂が得られなくなる傾向があり、分子量が10,000を超えるとカルボキシル基含有不飽和基変性アミドエポキシ樹脂の耐熱性等が低下する傾向がある。

【0052】ポリアルキレンカーボネートジオール変性ジカルボン酸を合成するためのジカルボン酸としては、特に制限はなく、例えば、先に述べたポリオキシアルキレンポリアミドジカルボンの製造原料であるジカルボン酸と同様なものが挙げられる。これらのジカルボン酸は、単独で又は二種以上組み合わせて用いられる。

【0053】多価カルボン酸成分(a-1)において、ポリアルキレンエーテル構造を有するジカルボン酸及び/又はポリアルキレンカーボネート構造を有するジカルボン酸と併用できる他の多価カルボン酸としては、特に制限はなく、例えば、先に述べたポリオキシアルキレンポリアミドジカルボン酸の製造原料であるジカルボン酸、先に述べたポリオキシアルキレンジイミドジカルボン酸やポリオキシアルキレンポリイミドジカルボン酸の製造原料である環状トリカルボン酸モノ無水物、先に述べたポリオキシアルキレンポリイミドジカルボン酸の製造原料である環状テトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。これらの中では、得られるカルボキシル基含有不飽和基変性アミドエポキシ樹脂の有機溶剤に対する溶解性向上等の点で上記ジカルボン酸から選ばれる複数種のジカルボン酸が好ましい。これらの他の多価カルボン酸は、単独で又は2種類以上組み合わせて用いられる。

【0054】ジイソシアネート(a-2)としては、特に制限はなく、例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、2,6-トリレンジイソシアネート(2,6-TDI)、2,4-トリレンジイソシアネート(2,4-TDI)、1,5-ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジ

ソシアネート、イソホロジイソシアネート (IPD I)、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (水添化4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート)、トランスシクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、水添化m-キシリレンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート、3, 9-ビス (3-イソシアネートプロピル) -2, 4, 8, 10-テトラスピロ [5. 5] ウンデカン等の複素環式ジイソシアネートなどが挙げられる。これらの中では、カルボキシル基含有不飽和基変性アミドエポキシ樹脂の耐熱性向上等の点で芳香族ジイソシアネートが好ましい。これらのジイソシアネート (a-2) は、単独で使用してもよいが2種類以上組み合わせて使用する方が、カルボキシル基含有不飽和基変性アミドエポキシ樹脂の溶剤溶解性向上の点で好ましい。

【0055】多価カルボン酸成分 (a-1) とジイソシアネート (a-2) とから、両末端にカルボキシル基を有し、かつ、アミド結合、ポリアルキレンエーテル構造及び/又はポリアルキレンカーボネート構造を有するジカルボン酸 (a) を得る反応 (脱炭酸アミド化) は、有機溶媒中で実施される。

【0056】有機溶媒としては、特に制限はなく、例えば、 γ -ブチロラクトン (γ -BL)、 γ -カプロラクトン等のラクトン類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類、ジグライム、トリグライム、テトラグライム等のグライム類、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の炭化水素類、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) 等のアミド類、N, N-ジメチルエチレンウレア、N, N-ジメチルプロピレンウレア、テトラメチルウレア等のウレア類、スルホラン等のスルホン類などが挙げられる。これらの中では、ラクトン類を主成分とするのが、ワニスから加熱処理によって膜を作製する際の低温乾燥性に優れる等の点で好ましく、ラクトン類の中でも低沸点の γ -ブチロラクトン (γ -BL) が特に好ましい。これらの有機溶媒は、単独で又は2種類以上組み合わせて用いられる。

【0057】有機溶媒の使用量は、(a-1) 成分と (a-2) 成分との総量100重量部に対して、30~2, 000重量部とすることが好ましく、50~1, 000重量部とすることがより好ましく、70~400とすることが特に好ましい。この有機溶媒の使用量が30重量部未満では溶解性が乏しく、反応系の不均一化や高粘度化を起こしやすい傾向があり、有機溶媒の使用量が2, 000重量部を超えると反応が進みにくく、反応が完結しない傾向がある。

【0058】また、(a-1) 成分と (a-2) 成分と

から (a) 成分を得る反応温度は、100~300°Cとすることが好ましく、150~270°Cとすることがより好ましく、170~250°Cとすることが特に好ましい。この反応温度が100°C未満では反応が進みにくく、反応が完結しない傾向があり、反応温度が300°Cを超えると反応が制御しにくい (反応系がイソシアネート基の副反応によりゲル化し易い) 傾向がある。

【0059】本発明におけるカルボキシル基含有不飽和基変性アミドエポキシ樹脂の製造中間体であるアミドエポキシ樹脂 (c) は、上記両末端にカルボキシル基を有し、かつ、アミド結合、ポリアルキレンエーテル構造及び/又はポリアルキレンカーボネート構造を有するジカルボン酸 (a) に対して、エポキシ樹脂 (b) を当量比 [(b) のエポキシ基/(a) のカルボキシル基] が0. 5以上の条件で反応 (ヒドロキシエステル化) させて得られる。この当量比 [(b) のエポキシ基/(a) のカルボキシル基] は、0. 5~3とすることが好ましく、1. 05~2とすることがより好ましく、1. 1~1. 7とすることが特に好ましい。この当量比 [(b) のエポキシ基/(a) のカルボキシル基] が0. 5未満では分子量が成長しにくく、得られるカルボキシル基含有不飽和基変性アミドエポキシ樹脂の耐熱性、伸長性等が低下する傾向があり、当量比が3を超えると反応が制御しにくい (反応系がエポキシ基の3次元化反応によりゲル化し易い) 傾向があり、また、橋かけ密度が高くなり、低弾性、高伸長性のカルボキシル基含有不飽和基変性アミドエポキシ樹脂が得られなくなる傾向がある。なお、アミドエポキシ樹脂 (c) のエポキシ当量は、通常1, 000~40, 000で、2, 000~30, 000とすることが好ましく、3, 000~20, 000とすることが特に好ましい。このエポキシ当量が1, 000未満では低弾性、高伸長性のカルボキシル基含有不飽和基変性アミドエポキシ樹脂が得られなくなる傾向があり、エポキシ当量が40, 000を超えるとカルボキシル基含有不飽和基変性アミドエポキシ樹脂の有機溶剤に対する溶解性等が低下する傾向にある。

【0060】ここで用いられるエポキシ樹脂 (b) としては、特に制限はなく、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂等の2官能芳香族グリシジルエーテル、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロベンタジエン-フェノール型エポキシ樹脂、テトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂等の多官能芳香族グリシジルエーテル、ポリエチレングリコール型エポキシ樹脂、ポリブロビレングリコール型エポキシ樹脂、ネオペンチルグリコール型エポキシ樹脂、ジブロモネオペンチルグリコール型エポキシ樹脂、ヘキサンジ

オール型エポキシ樹脂等の2官能脂肪族グリシジルエーテル、水添化ビスフェノールA型エポキシ樹脂等の2官能脂環式グリシジルエーテル、トリメチロールプロパン型エポキシ樹脂、ソルビトール型エポキシ樹脂、グリセリン型エポキシ樹脂等の多官能脂肪族グリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエステル等の2官能芳香族グリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等の2官能脂環式グリシジルエステル、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジルトリフルオロメチルアニリン等の2官能芳香族グリシジルアミン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、1,3-ビス(N,N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N,N,O-トリグリシジル-p-アミノフェノール等の多官能芳香族グリシジルアミン、アリサイクリックジエポキシアセタール、アリサイクリックジエポキシアジペート、アリサイクリックジエポキシカルボキシレート、ビニルシクロヘキセンジオキシド等の2官能脂環式エポキシ樹脂、ジグリシジルヒダントイン等の2官能複素環式エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート等の多官能複素環式エポキシ樹脂、オルガノポリシロキサン型エポキシ樹脂等の2官能又は多官能ケイ素含有エポキシ樹脂などが挙げられる。これらの中では、反応が制御し易い等の点で2官能エポキシ樹脂が好ましく、2官能エポキシ樹脂の中ではカルボキシル基含有不飽和基変性アミドエポキシ樹脂の耐熱性向上等の点で2官能芳香族グリシジルエーテルがより好ましく、その中でも、廉価等の点で、ビスフェノールA型エポキシ樹脂が特に好ましく、また、カルボキシル基含有不飽和基変性アミドエポキシ樹脂の溶解性向上等の点でビスフェノールF型エポキシ樹脂が特に好ましく、また、カルボキシル基含有不飽和基変性アミドエポキシ樹脂の難燃性向上等の点でテトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂やジブロモネオペンチグリコール型エポキシ樹脂が特に好ましい。これらのエポキシ樹脂(b)は、単独で又は2種類以上組み合わせて用いられる。

【0061】両末端にカルボキシル基を有し、かつ、アミド結合、ポリアルキレンエーテル構造及び/又はポリアルキレンカーボネート構造を有するジカルボン酸(a)とエポキシ樹脂(b)とから、アミドエポキシ樹脂(c)を得る反応(ヒドロキシエステル化)は、先の(a)成分を得る反応(脱炭酸アミド化)に引き続いて、有機溶媒中で実施される。

【0062】有機溶媒としては、特に制限はなく、例えば、先に述べた(a)成分を得る反応に使用できる有機溶媒と同様なものが挙げられる。なお、先の(a)成分を得る反応において、ラクトン類を主成分とする場合は、得られるカルボキシル基含有不飽和基変性アミドエポキシ樹脂の有機溶剤に対する溶解性向上、ワニスから

加熱処理によって膜を作製する際の低温乾燥性向上の点でアミド類、中でも、低沸点のN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)との併用が好ましい。これらの有機溶媒は、単独で又は2種類以上組み合わせて用いられる。【0063】有機溶媒の使用量は、(a)成分と(b)成分との総量100重量部に対して、30~2,000重量部とすることが好ましく、50~1,000重量部とすることがより好ましく、70~400とすることが特に好ましい。この有機溶媒の使用量が30重量部未満では溶解性が乏しく、反応系の不均一化や高粘度化を起こしやすい傾向があり、有機溶媒の使用量が2,000重量部を超えると反応が進みにくく、反応が完結しない傾向がある。

【0064】また、(a)成分と(b)成分とから(c)成分を得る反応温度は、50~250°Cとすることが好ましく、100~200°Cとすることがより好ましく、120~160°Cとすることが特に好ましい。この反応温度が50°C未満では反応が進みにくく、反応が完結しない傾向があり、反応温度が250°Cを超えると反応が制御しにくい(反応系がエポキシ基の3次元化反応によりゲル化し易い)傾向がある。

【0065】本発明におけるカルボキシル基含有不飽和基変性アミドエポキシ樹脂は、上記アミドエポキシ樹脂(c)及び/又は(c)にモノカルボン酸(d)を当量比[(d)のカルボキシル基/(c)のエポキシ基]が1以上の条件で反応させて得られる不飽和基変性アミドエポキシ樹脂(e)に対して、環状多価カルボン酸モノ無水物(f)を当量比[(f)の酸無水物基/(c)及び/又は(e)の水酸基]が0.1~2の範囲、光重合性不飽和基含有モノイソシアネート(g)を当量比[(g)のイソシアネート基/(c)及び/又は(e)の水酸基]が0~2の範囲で反応させて製造される。

【0066】不飽和基変性アミドエポキシ樹脂(e)を得る場合、アミドエポキシ樹脂(c)とモノカルボン酸(d)との反応(ヒドロキシエステル化)の当量比[(d)のカルボキシル基/(c)のエポキシ基]は、1~5とすることが好ましく、1.1~2とすることがより好ましく、1.2~1.8とすることが特に好ましい。この当量比[(d)のカルボキシル基/(c)のエポキシ基]が1未満では未反応のエポキシ基が残存し、ワニスの保存安定性等が低下する傾向にあり、当量比が5を超えると未反応のモノカルボン酸(d)が多量に残存し、ワニスの皮膚刺激性等が増大する傾向にある。

【0067】モノカルボン酸(d)としては、特に制限はなく、例えば、メタクリル酸、アクリル酸等の光重合性不飽和基含有モノカルボン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ヘキサン酸等の脂肪族モノカルボン酸、安息香酸、ジフェニル酢酸等の芳香族モノカルボン酸などが挙げられる。これらの中では、カルボキシル基含有不

飽和基変性アミドエポキシ樹脂に光硬化性を付与できる等の点で光重合性不飽和基含有モノカルボン酸が好ましい。これらのモノカルボン酸(d)は、単独で又は2種類以上組み合わせて用いられる。

【0068】環状多価カルボン酸モノ無水物(f)とアミドエポキシ樹脂(c)及び/又は不飽和基変性アミドエポキシ樹脂(e)の反応(カルボキシルエステル化)の当量比[(f)の酸無水物基/((c)及び/又は(e))の水酸基]は、0.2~1とすることが好ましく、0.3~0.9とすることがより好ましく、0.5~0.8とすることが特に好ましい。この当量比[(f)の酸無水物基/((c)及び/又は(e))の水酸基]が1を超えると、環状多価カルボン酸モノ無水物(f)が未反応物として残留し、ワニスの保存安定性等が低下する傾向にあり、当量比が0.2未満では無機アルカリ水溶液に対する溶解性が乏しく、感光性樹脂組成物のポリマー成分として用いたときに、その感光性樹脂組成物の無機アルカリ水溶液をベースとした現像液に対する現像性等が低下する傾向にある。本発明のカルボキシル基含有不飽和基変性アミドエポキシ樹脂を用いた感光性樹脂組成物は無機アルカリ水溶液をベースとした現像液での現像が可能である。

【0069】環状多価カルボン酸モノ無水物(f)としては、特に制限はなく、例えば、テトラヒドロフタル酸無水物(THPAC)、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、トリアルキルテトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、メチル2置換ブテニルテトラヒドロフタル酸無水物、イタコン酸無水物、コハク酸無水物、シトラコン酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、マレイン酸無水物、メチルシクロペンタジエンのマレイン酸無水物付加物、アルキル化エンドアルキレンテトラヒドロフタル酸無水物、フタル酸無水物、クロレンド酸無水物、テトラクロロフタル酸無水物、テトラブロモフタル酸無水物等の環状ジカルボン酸モノ無水物、先に述べたポリオキシアルキレンジミドジカルボン酸やポリオキシアルキレンポリイミドジカルボン酸の製造原料である環状トリカルボン酸モノ無水物などが挙げられる。これらの中では、反応性が高い、反応収率が大きい、廉価等の点で、テトラヒドロフタル酸無水物(THPAC)が好ましい。これらの環状多価カルボン酸モノ無水物(f)は、単独で又は2種類以上組み合わせて用いられる。

【0070】光重合性不飽和基含有モノイソシアネート単量体(g)とアミドエポキシ樹脂(c)及び/又は不飽和基変性アミドエポキシ樹脂(e)の反応(ウレタン化)の当量比[(g)のイソシアネート基/((c)及び/又は(e))の水酸基]は0.05~0.9とすることが好ましく、0.1~0.6とすることがより好ましく、0.15~0.35とすることが特に好ましい。

【0071】この当量比[(g)のイソシアネート基/((c)及び/又は(e))の水酸基]が0.9を超えると、光重合性不飽和基含有モノイソシアネート(g)が、未反応物として残留し、ワニスの保存安定性等が低下する傾向にあり、当量比が0.05未満では、カルボキシル基含有不飽和基変性アミドエポキシ樹脂の光硬化性や感光性樹脂組成物のポリマー成分として用いた時の感光性樹脂組成物の感度等が低下する傾向にある。

【0072】光重合性不飽和基含有モノイソシアネート(g)としては、特に制限はなく、例えば、2-イソシアネートエチルメタクリレート(IEM)、メタクリロイルイソシアネート等が挙げられる。これらの光重合性不飽和基含有モノイソシアネート(g)は、単独で又は2種類以上組み合わせて用いられる。不飽和基を導入することにより、感光性樹脂組成物の感度、耐熱性等が向上する。

【0073】アミドエポキシ樹脂(c)から本発明のカルボキシル基含有不飽和基変性アミドエポキシ樹脂を製造するための一連の反応は、先の(c)成分を得る反応(ヒドロキシエステル化)に引き続いて、有機溶媒中で実施される。有機溶媒としては、特に制限はなく、例えば、先の述べた両末端にカルボキシル基を有し、かつ、アミド結合、ポリアルキレンエーテル構造及び/又はポリアルキレンカーボネート構造を有するジカルボン酸(a)を得る反応に使用できる有機溶媒と同様なものが挙げられる。これらの有機溶媒は必要に応じて反応系に追加されるが、特に不都合がなければその限りではない。

【0074】また、アミドエポキシ樹脂(c)から本発明のカルボキシル基含有不飽和基変性アミドエポキシ樹脂を製造するための一連の反応の反応温度は、30~250°Cとすることが好ましく、40から150°Cとすることがより好ましく、50~120°Cとすることが特に好ましい。この反応温度が30°C未満では反応が進みにくく、反応が完結しない傾向があり、反応温度が250°Cを超えると反応が制御しにくい(反応系が副反応によりゲル化し易い)傾向がある。

【0075】また、本発明のカルボキシル基含有不飽和基変性アミドエポキシ樹脂を製造するための一連の反応においては、必要に応じ、触媒を使用することができる。

【0076】触媒としては、特に制約はないが、例えば、3級アミン(トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、N,N-ジメチルベンジルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N,N'-ジメチルピペラジン、ピリジン、ピコリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7等)、イミダゾール類(2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール

ル、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-メチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、1-アシン-2-メチルイミダゾール等)、有機スズ化合物(ジブチルチジラウレート、1,3-ジアセトキシテトラブチルジスタノキサン等)、4級アンモニウム塩(臭化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム、塩化トリオクチルメチルアンモニウム、臭化セチルトリメチルアンモニウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウム、ヨウ化ドデシルトリメチルアンモニウム、ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムアセテート等)、4級ホスホニウム塩(塩化テトラフェニルホスホニウム、塩化トリフェニルメチルホスホニウム、臭化テトラメチルホスホニウム等)、有機リン化合物(3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド等)、有機酸アルカリ金属塩(安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム等)、無機塩(塩化亜鉛、塩化鉄、塩化リチウム、臭化リチウム等)、金属カルボニル(オクタカルボニルニコバルト(コバルトカルボニル)等)などが挙げられる。これらの中では、3級アミン、イミダゾール類、有機スズ化合物等が好ましい。これらの触媒は、単独で又は2種類以上組み合わせて用いられる。

【0077】上記の(1)、(2)、(3)、(4)及び(5)の樹脂以外にも、例えば、不飽和脂肪酸で変性した高酸価アルキド樹脂なども用いられる。

【0078】何れにしても、本発明における(A)成分である樹脂は酸価が20~300とされ、特に40~200が好ましい。酸価が20未満では水を含む現像液での現像が不可能となり、また、ポリマーの酸価が300を超えると耐水性が低下し、耐電食性が低下する。

【0079】(a)成分である樹脂の重量平均分子量は400~500,000とされ、500~200,000が好ましい。重量平均分子量が400未満では、光硬化後の感光性永久マスクが脆く、また、500,000を超えると、感光性永久マスク塗膜の外観が悪化する傾向にある。なお、重量平均分子量はGPC法を用いて測定し、標準ポリスチレンによる検量線により算出した。

【0080】(A)成分である樹脂の使用量は(A)及び(B)の総量100重量部に対して20~95重量部であることが好ましく、30~90重量部の範囲であることがより好ましい。使用量が20重量部未満では、感光性永久マスクの機械的強度が弱くなる傾向にある。

【0081】(B)成分であるエチレン性不飽和結合を分子内に2個以上有する光重合性化合物としては、例えば多価アルコール(エチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドで変性したものでもよい)に α 、 β -不飽

和カルボン酸を付加して得られる化合物、例えばトリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトリルベンタ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトリルヘキサ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(メタクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン等、グリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物、例えば、トリメチロールプロパントリグリジルエーテルトリアクリレート、ビスフェノールAジグリジルエーテルジ(メタ)アクリレート等、多価カルボン酸、例えば無水フタル酸等と水酸基及びエチレン性不飽和基を有する化合物、例えば β -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等から得られるエステル化合物等が用いられ、更にはウレタン骨格をもったウレタンジ(メタ)アクリレート化合物等も用いることができ、いずれにしても、光照射によりラジカル重合するものであればよい。

【0082】(B)成分の使用量は、(A)及び(B)の総量100重量部に対して5~80重量部、好ましくは10~70重量部の範囲であることが好ましい。80重量部を超えると感光性永久マスクがもろくなる傾向がある。

【0083】(C)成分である光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、N,N'-テトラメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノブロボノン-1、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1等の芳香族ケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン、その他2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2,4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体、2,4-ジエチルチオキサントンなどが挙げられる。これらは1種類単独で、もしくは2種類以上混合して用いることができる。

【0084】(C)成分の使用量は(A)及び(B)の総量100重量部に対して0.01~15重量部であることが好ましく、0.02~10重量部であることがよ

り好ましい。使用量が0.1重量部未満では光に対する感度が低下する傾向があり、1.5重量部を超えると露光の際に材料の表面での光吸収が増大し、露光/未露光のコントラストが十分でなくなる傾向にある。

【0085】さらに、本発明における感光性永久マスク材料にはタルク、硫酸バリウム等の微粒状充填剤、ビクトリアピュアブルー等の染料、フタロシアニングリーン等の顔料等の着色剤を含有させてもよい。

【0086】次に、本発明における感光性永久マスクパターンの製造方法について説明する。

【0087】本発明における被塗物の基板としては、例えばプリント回路板が好適であり、プリント回路板としては、例えば、絶縁基材として厚さ1.0mm程度のエポキシ樹脂含有ガラス布を用いた板状のもの(リジッド基板)を用いたものと、0.4mm以下のポリエステルフィルムやポリイミドフィルムを用いたフィルム状のもの(フレキシブル基板)を用いたもの等がある。本発明における基板は上記のものに限定するものではなく、全てのプリント回路板に使用可能である。

【0088】また、本発明における感光性永久マスク材料は、有機溶剤を使用せず、真空ラミネーター等を用いるラミネート法によって使用されるドライフィルム型レジストとして、また、通常有機溶剤を用い、スクリーン印刷、スプレーコート、ディップコート、ロールコート、カーテンコート法等によって使用される液状レジストとして使用することができる。

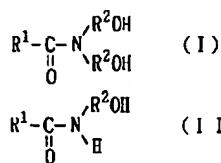
【0089】感光性永久マスクの形成方法としては、例えば以下の方法が好適である。まず、基板のは回路面上に感光性永久マスク材料の膜を形成した後、アートワークと呼ばれるネガ又はポジパターンを通して活性光線を画像状に照射し、現像液で不要部を現像液を用いて現像して除去し端子接続部等を開口する。この際用いられる活性光線としては、例えばカーボンアーク灯、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライド等が挙げられる。

【0090】次に、現像液と現像工程について説明する。

【0091】本発明の感光性永久マスク材料用現像液には、下記一般式(I)又は一般式(II)で表わされる化合物が含有される。

【0092】

【化9】



(式中、R¹は炭素数1~20のアルキル基を示し、R²は炭素数1~20のアルキレン基を示す)で表わされる化合物が含有される。

【0093】上記一般式(I)又は一般式(II)で表わされる化合物は、

【0094】

【化10】



で表わされる脂肪酸と

【0095】

【化11】



で表わされるジアルキロールアミン又はモノアルキロールアミンを、脂肪酸/ジアルキロールアミン又はモノアルキロールアミン=1/1~1/5(モル比)の範囲の割合で配合し、加熱することにより得ることができる。

【0096】上記一般式(I)又は一般式(II)で表わせる化合物は、式中のR¹が炭素数1~20のアルキル基であり、R²が炭素数1~20のアルキレン基であれば、直鎖状でも、分岐状でも制限はないが、中でも、R¹が炭素数3~14のアルキル基、R²が炭素数1~8のアルキレン基であることが好ましく、R¹が炭素数4~9のアルキル基、R²が炭素数2~4のアルキレン基であることがより好ましく、R¹が炭素数6又は7のアルキル基、R²が炭素数2又は3のアルキレン基であることが特に好ましい。アルキル基の炭素数が20を超えると水溶性が劣り、現像性が劣る。また、アルキレン基の炭素数が20を超えても水溶性が劣り、現像性が劣る。

【0097】これらの化合物としては、例えば、酪酸ジエタノールアミド、酪酸ジブタノールアミド、吉草酸ジエタノールアミド、吉草酸ジヘキサノールアミド、イソ吉草酸ジエタノールアミド、メチルエチル酔酸ジプロパンノールアミド、カブロン酸ジエタノールアミド、カブロン酸ジオクタノールアミド、エナント酸ジエタノールアミド、エナント酸ジプロパンノールアミド、エナント酸ジブタノールアミド、エナント酸ジヘキサノールアミド、エナント酸ジオクタノールアミド、エナント酸ジ-2-エチルヘキシルアルコールアミド、カブリル酸ジオクタノールアミド、カブリル酸ジエタノールアミド、カブリル酸ジ2-エチルヘキシルアルコールアミド、カブリル酸ジエタノールアミド、カブリル酸ジブタノールアミド、ペラルゴン酸ジエタノールアミド、ペラルゴン酸ジプロパンノールアミド、カブリル酸ジエタノールアミド、カブリル酸ジエタノールアミド、カブリル酸ジブロパンノールアミド、ウンデシル酸ジエタノールアミド、ウンデシル酸ジプロパンノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、ラウリン酸ジブロパンノールアミド、トリデシル酸ジエタノールアミド、トリデシル酸ジブロパンノールアミド、ミリスチン酸ジエタノールアミド、ミリス

チン酸ジプロパノールアミド、ペンタデシル酸ジエタノールアミド、ペンタデシル酸ジプロパノールアミド、酪酸モノエタノールアミド、酪酸モノブタノールアミド、吉草酸モノエタノールアミド、吉草酸モノヘキサノールアミド、イソ吉草酸モノエタノールアミド、メチルエチル酢酸モノプロパノールアミド、カプロン酸モノエタノールアミド、カプロン酸モノオクタノールアミド、エナント酸モノエタノールアミド、エナント酸モノプロパノールアミド、エナント酸モノイソプロパノールアミド、エナント酸モノブタノールアミド、エナント酸モノヘキサノールアミド、エナント酸モノオクタノールアミド、エナント酸モノ-2-エチルヘキシルアルコールアミド、カプリル酸モノエタノールアミド、カプリル酸モノブタノールアミド、ペラルゴン酸モノエタノールアミド、ペラルゴン酸モノプロパノールアミド、カプリン酸モノエタノールアミド、カプリン酸モノプロパノールアミド、ウンデシル酸モノエタノールアミド、ウンデシル酸モノプロパノールアミド、ラウリン酸モノエタノールアミド、ラウリン酸モノプロパノールアミド、トリデシル酸モノエタノールアミド、トリデシル酸モノプロパノールアミド、ミリスチン酸モノエタノールアミド、ミリスチン酸モノプロパノールアミド、ペンタデシル酸モノエタノールアミド、ペンタデシル酸モノプロパノールアミド等が挙げられる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0098】上記一般式(I)又は一般式(II)で表わされる化合物の配合量は、感光性永久マスク材料用現像液総量100重量部に対して0.01~20重量部とすることが好ましく、0.1~15重量部とすることがより好ましく、1~10重量部とすることが特に好ましい。この配合量が0.01重量部未満では、現像性が不十分である傾向があり、20重量部を超えると、感光性永久マスク材料が基板から剥離しやすくなる傾向にある。

【0099】本発明の感光性永久マスク材料用現像液は、上記一般式(I)又は一般式(II)で表わされる化合物を水に溶解又は分散して作製するが、この中に、無機アルカリ(炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等)や有機塩基(トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、ブチルアミン、フェニルヒドラジン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド等)を感光性永久マスク材料用現像液総量100重量部に対して10重量部未満、好ましくは0.01~5重量部の割合で混合することができる。これら無機アルカリや有機塩基を10重量部以上混合すると、感光性永久マスク材料が基板から剥離しやすくなる傾向にある。

【0100】また、本発明の感光性永久マスク材料用現

像液には、一般的な現像液に用いられる消泡剤、界面活性剤等を適宜用いることができる。

【0101】現像の方法には、ディップ方式、パドル方式、スプレー方式等があり、高圧スプレー方式が最も主流とされている。

【0102】次に、パターン形成後感光性永久マスク材料を十分に硬化させるため、加熱してもよい。通常加熱処理工程は70~250°C、好ましくは80~200°Cで、1~120分間、好ましくは5~90分間行なうことが好ましい。

【0103】

【実施例】以下実施例により本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0104】合成例1

攪拌機、還流冷却機、温度計、滴下ロート及び窒素ガス導入管を備えたフラスコにジオキサン1,130gを加え攪拌し、窒素ガスを吹き込みながら100°Cの温度に加温した。温度が100°C一定になったところでメタクリル酸180g、メチルメタクリレート600g、エチルアクリレート220g及びアゾビスイソブチロニトリル10gを混合した液を3時間かけてフラスコ内に滴下し、その後3.5時間、100°Cで攪拌しながら保温した。3.5時間後にアゾビスジメチルバレロニトリル5gをプロピレングリコールモノプロピルエーテル100gに溶かした溶液を10分かけてフラスコ内に滴下し、その後再び4時間90°Cで攪拌しながら保温した。

【0105】このようにして得られた(a)成分としての樹脂の重量平均分子量は、35,000、酸価は117であった。またこの樹脂溶液の固形分は45.3重量%であった。

【0106】合成例2

攪拌機、還流冷却機、温度計、滴下ロート及び窒素ガス導入管を備えた500mlのフラスコに、エピコート152(シェル社製、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量175)175g及びジオキサン40gを加え、100°Cに昇温した。そこに、アクリル酸54g、p-キノン0.1g及び塩化ベンジルトリエチルアンモニウム0.3gの混合液を1時間かけて均一に滴下した。滴下後、100°Cで約10時間攪拌を続け、反応系の酸価を1以下にした後、60°Cに冷却した。次いで、無水テトラヒドロフタル酸105g及びジオキサン170gを加えて、約2時間かけて再び100°Cに昇温し、100°Cでさらに約10時間攪拌を続け、反応系の酸価を61とし固形分61重量%の樹脂溶液を得た。得られた樹脂の数平均分子量は約700であった。

【0107】合成例3

攪拌機、温度計、冷却管、留出管及び窒素ガス導入管を装備したフラスコに、ポリオキシアルキレンジアミンとしてポリオキシ(エチレーネ-末端部プロピレン)ジアミン(広栄化学工業(株)製商品名PEGPA-100

0、平均分子量1,100)を961重量部(1モル、1級アミジ価からの算出値)、環状トリカルボン酸モノ無水物としてトリメリット酸無水物を384重量部(2モル)仕込み、窒素ガス通気下、途中、副生してくる縮合水をトルエンで共沸させて留去しながら、1時間かけて200°Cに昇温した。同温度で3時間保温して脱水イミド化反応を完結させた後、冷却し、ポリオキシアルキレンジアミン変性ジカルボン酸を得た。

【0108】次に、前記ポリオキシアルキレンジアミン変性ジカルボン酸57.7重量部(42.4ミリモル)、アジピン酸4.9重量部(33.6ミリモル)、セバシン酸6.8重量部(33.7ミリモル)、イソフタル酸11.2重量部(67.5ミリモル)の計177.2ミリモル、ジイソシアネート(b)として、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート22.1重量部(88.4ミリモル)、トリレンジイソシアネート(2,6-異性体/2,4-異性体=80/20モル比)10.3重量部(59.2ミリモル)の計147.6ミリモル及び反応溶媒として、アーブチロラクトン150重量部を仕込み、窒素ガス通気下、途中、副生してくる炭酸ガスを系外に排気しながら、200°Cに昇温した。同温度で3時間保温して脱炭酸アミド化反応を完結させた後、150°Cまで冷却し、加熱残分(220°C/1時間)40重量%、酸価(樹脂分換算)40.2、(酸価からの算出値)2,790のカルボキシル基含有ポリアミド系樹脂溶液100重量部(樹脂分換算、35.8ミリモル)を得た。次いで、150°C保温状態にある前記カルボキシル基含有ポリアミド系樹脂溶液に、エポキシ樹脂として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂であるエボミックR140P(三井石油化学工業(株)社製商品名)16.2重量部(43.1ミリモル)及び反応溶媒として、ジメチルホルムアミド66.7重量部を添加し、同温度で3時間保温してヒドロキシエチルエステル化反応を完結させた後、冷却し、加熱残分(220°C/1時間)35重量%、エポキシ当量(樹脂分換算)8,100、水酸基当量(樹脂分換算)1,620、分子量(設計値)162,000のエポキシ基含有ポリアミド系樹脂溶液を得た。

【0109】次に、前記エポキシ基含有ポリアミド系樹脂溶液100重量部(樹脂分換算、6.17ミリモル)にメタクリル酸2.1重量部(24.4ミリモル)、パラキノンO.21重量部、N,N-ジメチルベンジルアミン2.9重量部を仕込み、乾燥空気通気下、100°Cに昇温した。同温度で6時間保温してエポキシ基封鎖反応を完結させ、水酸基当量(樹脂分換算)1,360、分子量(設計値)16,370のエポキシ基封鎖型ポリアミド系樹脂溶液を得た。次いで、150°Cで保温状態にある前記エポキシ基封鎖型ポリアミド系樹脂溶液に、テトラヒドロ無水フタル酸8.5重量部(55.9ミリモル)を添加し、同温度で2時間保温して反応を完結さ

せた後、60°Cまで冷却した。60°C保温下、さらに2-イソシアネートエチルメタクリレート2.9重量部(18.7ミリモル)を添加し、同温度で4時間保温した。

【0110】このようにして得られた樹脂の重量平均分子量は、55,000、酸価は38であった。またこの樹脂溶液の固形分は35重量%であった。

【0111】合成例4

攪拌機、還流冷却機、温度計、滴下ロート及び窒素ガス導入管を備えたフラスコに4,4'-ジアミノジフェニルエーテル80.1g(0.4モル)及びN-メチル-2-ピロリドン514gを加え、窒素ガスを吹き込みながら室温で攪拌した。この溶液に4,4'-オキシジタル酸二無水物93.06g(0.3モル)及び1,3-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン二無水物42.66g(0.1モル)を加え、室温で4時間攪拌した後、70°Cに昇温し、同温度で8時間加熱した。

【0112】このようにして得られた樹脂の重量平均分子量は、49,000、酸価は208であった。またこの樹脂溶液の固形分は47重量%であった。

【0113】実施例1

合成例1で得られた(A)成分の樹脂に、(B)成分、(C)成分、染料、及び有機溶剤を、それぞれ表1の配合で混合して感光性永久マスク材料の溶液を得た。

【0114】次に、図1で示す装置を用いてリバースロールコーティングにより上記配合の感光性永久マスク材料の溶液を25μmの厚さのポリエチレンテレフタレートフィルム12上に均一に塗布し、80~100°Cの熱風対流式乾燥機7で約10分間乾燥した。感光性永久マスク材料の層の乾燥後の厚さは、約60μmであった。感光性永久マスク材料の層の上には、さらに図1に示したようにして厚さ約25μmのポリエチレンフィルム13をカバーフィルムとして張り合わせ、ドライフィルム型感光性永久マスク材料を挟持した感光性エレメント14を得た。なお、図1において1はポリエチレンテレフタレートフィルムくり出しロール、2はフィードロール、3はバッキングロール及び4はドクタロール、5はナイフ、6は感光性永久マスク材料の溶液、7は乾燥機、8はポリエチレンフィルムくり出しロール、9及び10はロール並びに11は感光性エレメント巻き取りロール並びに12は感光性エレメント巻き取りロールを示す。

【0115】得られた感光性エレメント中のドライフィルム型感光性永久マスク材料をカプトン(デュポン社製商品名、膜厚25μm)を支持体とした厚さ35μm、幅120μmの鋼パターンを有するフレキシブルプリント回路板に真空ラミネーターHLM-V570(日立エーアイシー(株)社製)を用いて下記のラミネート条件下でラミネートした。

【0116】基板予熱ローラー温度 100°C
 ヒートシュー温度 90°C
 ラミネート圧力 (シリンダー圧) 5 kgf/cm²
 真空チャンバー内の圧力 10 mHg
 ラミネート速度 0.8 m/min

次いで、このようにして得られた基板にネガフィルムを使用し、3 kW高圧水銀灯 (オーク製作所社製、HMW-201B) で100 mJ/cm²の露光を行い、ドライフィルム型感光性永久マスク材料上のポリエチレンテレフタレートフィルムを除去し、5 wt %のエナント酸ジエタノールアミド及び1 wt %の炭酸ナトリウム及び蒸留水からなる現像液を用いて不要部を除去し、直ちに水洗し、部品の端子接続部を開口した。

【0117】次いで形成したレジストを完全硬化させるために箱形乾燥機で150°C、60分間加熱を行い、ネガマスクに相応する寸法精度の優れた硬化被膜を得た。

【0118】実施例2

合成例2で得られた (A) 成分の樹脂に、(B) 成分、(C) 成分、染料及び有機溶剤を、それぞれ表1の配合で混合して、感光性永久マスク材料の溶液を得た。次に、実施例1と同様にしてドライフィルム型感光性永久マスク材料を作製しFR-4 (ガラス/エポキシ複合材) を支持体とした厚さ43 μm、幅125 μmの銅パターンを有するプリント回路板にラミネート塗布した。次いで、このようにして得られた基板にネガフィルムを使用し、メタルハライド灯 (オーク製作所社製、HW-860) で100 mJ/cm²の露光を行い、ドライフィルム型感光性永久マスク材料上のポリエチレンテレフタレートフィルムを除去し、1 wt %のラウリン酸ジエタノールアミド、0.5 wt %の炭酸ナトリウム及び蒸留水からなる現像液を用いて、35°Cで150秒間スプレーすることにより不要部を除去し、直ちに水洗し、部品の端子接続部を開口した。

【0119】次いで形成したレジストを完全硬化させるため箱形乾燥機で150°C、60分間加熱を行い、ネガマスクに相応する寸法精度の優れた硬化被膜を得た。

【0120】実施例3

合成例3で得られた (A) 成分の樹脂に、(B) 成分、(C) 成分、染料及び有機溶剤を、それぞれ表1の配合で混合して、感光性永久マスク材料の溶液を得た。次に実施例1と同様にして得られたドライフィルム型感光性永久マスク材料をカプトン (デュポン社製商品名、膜厚25 μm) を支持体とした厚さ35 μm、幅120 μmの銅パターンを有するフレキシブルプリント回路板に真空ラミネーターHLM-V570 (日立エーアイシー (株) 製) を用いて実施例1と同様の条件でラミネート塗布した。次いで、このようにして得られた基板にネガフィルムを使用し、3 kW高圧水銀灯 (オーク製作所社製、HMW-201B) で200 mJ/cm²の露光を行い、ドライフィルム型感光性永久マスク材料上のポリ

エチレンテレフタレートフィルムを除去し、1 wt %のエナント酸モノエタノールアミド、3 wt %のトリエタノールアミン及び蒸留水からなる現像液を用いて不要部を除去し、直ちに水洗し、部品の端子接続部を開口した。

【0121】次いで形成したレジストを完全硬化させるため箱形乾燥機で150°C、60分間加熱を行い、ネガマスクに相応する寸法精度の優れた硬化被膜を得た。

【0122】実施例4

合成例4で得られた (A) 成分の樹脂に、(B) 成分、(C) 成分、染料及び有機溶剤を、それぞれ表1の配合で混合して、感光性永久マスク材料の溶液を得た。次に、実施例1と同様にしてドライフィルム型感光性永久マスク材料を作製しFR-4 (ガラス/エポキシ複合材) を支持体とした厚さ43 μm、幅125 μmの銅パターンを有するプリント回路板にラミネート塗布した。次いで、このようにして得られた基板にネガフィルムを使用し、3 kW高圧水銀灯 (オーク製作所社製、HMW-201B) で100 mJ/cm²の露光を行い、ドライフィルム型感光性永久マスク材料上のポリエチレンテレフタレートフィルムを除去し、2 wt %のカブリル酸ジプロパノールアミド、1 wt %の炭酸ナトリウム及び蒸留水からなる現像液を用いて不要部を除去し、直ちに水洗し、部品の端子接続部を開口した。

【0123】次いで形成したレジストを完全硬化させるため箱形乾燥機で150°C、60分間加熱を行い、ネガマスクに相応する寸法精度の優れた硬化被膜を得た。

【0124】実施例5

合成例1で得られた (A) 成分の樹脂に、(B) 成分、(C) 成分、染料及び有機溶剤を、それぞれ表1の配合で混合し、3本ロールで混練し感光性永久マスク材料の溶液を得た。次に、得られた感光性永久マスク材料の溶液をカプトン (デュポン社製商品名、膜厚25 μm) を支持体とした厚さ35 μm、幅120 μmの銅パターンを有するフレキシブルプリント回路板上にスクリーン印刷機を用いて塗布した。次いで室温で20分、80°Cで20分間乾燥し、厚さ30 μmの感光層を得た。次いで、ネガマスクを通してオーク製作所 (株) 製フェニックス3000型露光機を用い、400 mJ/cm²で露光した。露光後、80°Cで5分間加熱し、常温で30分間放置した。その後、2 wt %のエナント酸ジエタノールアミド、3 wt %のトリエタノールアミン及び蒸留水からなる現像液を用いて不要部を除去し、直ちに水洗し、部品の端子接続部を開口した。

【0125】次いで形成したレジストを完全硬化させるため箱形乾燥機で150°C、60分間加熱を行い、ネガマスクに相応する寸法精度の優れた硬化被膜を得た。

【0126】実施例6

合成例2で得られた (A) 成分の樹脂に、(B) 成分、(C) 成分、染料及び有機溶剤を、それぞれ表1の配合

で2mmのジルコニアボールを充填したサンドミルを用いて混練し、感光性永久マスク材料の溶液を得た。得られた感光性永久マスク材料を作成しFR-4(ガラス/エポキシ複合材)を支持体とした厚さ43μm、幅125μmの銅パターンを有するプリント回路板上にスクリーン印刷機を用いて塗布した。次いで室温で20分、80°Cで20分間乾燥し、厚さ30μmの感光層を得た。次いで、ネガマスクを通してオーライト灯(オーライト製作所社製、HW-860)で500mJ/cm²の露光を行った。露光後、80°Cで5分間加熱し、常温で30分間放置した。その後、1wt%のラウリン酸モノエタノールアミド、0.5wt%炭酸ナトリウム及び蒸留水からなる現像液を用いて不要部を除去し、直ちに水洗し、部品の端子接続部を開口した。

【0127】次いで形成したレジストを完全硬化させるため箱形乾燥機で150°C、60分間加熱を行い、ネガマスクに相応する寸法精度の優れた硬化被膜を得た。

【0128】実施例7

合成例3で得られた(A)成分の樹脂に、(B)成分、(C)成分、染料及び有機溶剤をそれぞれ表1の配合で混合し、3本ロールで混練し感光性永久マスク材料の溶液を得た。次に、得られた感光性永久マスク材料の溶液をカプトン(デュポン社製商品名、膜厚25μm)を支持体とした厚さ35μm、幅120μmの銅パターンを有するフレキシブルプリント回路板上にスクリーン印刷機を用いて塗布した。次いで室温で20分、80°Cで20分間乾燥し、厚さ30μmの感光層を得た。次いで、ネガマスクを通してオーライト製作所(株)製フェニックス3000型露光機を用い、250mJ/cm²で露光した。露光後、80°Cで5分間加熱し、常温で30分間放置した。その後、2wt%のエナント酸ジエタノールアミド、1wt%炭酸ナトリウム及び蒸留水からなる現像液を用いて不要部を除去し、直ちに水洗し、部品の端子接続部を開口した。

【0129】次いで形成したレジストを完全硬化させるため箱形乾燥機で150°C、60分間加熱を行い、ネガマスクに相応する寸法精度の優れた硬化被膜を得た。

【0130】実施例8

合成例4で得られた(A)成分の樹脂に、(B)成分、(C)成分、染料及び有機溶剤を、それぞれ表1の配合で2mmのジルコニアボールを充填したサンドミルを用いて混練し感光性永久マスク材料の溶液を得た。得られた感光性永久マスク材料を作成しFR-4(ガラス/エポキシ複合材)を支持体とした厚さ43μm、幅125μmの銅パターンを有するプリント回路板上にスクリーン印刷機を用いて塗布した。次いで室温で20分、80°Cで20分間乾燥し、厚さ30μmの感光層を得た。

次いで、ネガマスクを通してオーライト製作所(株)フェニックス3000型露光機を用い、400mJ/cm²で露光した。露光後、80°Cで5分間加熱し、常温で30分間放置した。その後、1wt%のラウリン酸モノエタノールアミド、0.5wt%炭酸ナトリウム及び蒸留水からなる現像液を用いて不要部を除去し、直ちに水洗し、部品の端子接続部を開口した。

【0131】次いで形成したレジストを完全硬化させるため箱形乾燥機で150°C、60分間加熱を行い、ネガマスクに相応する寸法精度の優れた硬化被膜を得た。

【0132】比較例1

実施例1中の現像液にエナント酸ジエタノールアミドを加えないこと以外は、実施例1と同様に行った。

【0133】比較例2

実施例2中の現像液にラウリン酸ジエタノールアミドを加えないこと以外は、実施例2と同様に行った。

【0134】比較例3

実施例3中の現像液にエナント酸モノエタノールアミドを加えないこと以外は、実施例3と同様に行った。

【0135】比較例4

実施例4中の現像液にカプリル酸ジプロパンノールアミドを加えないこと以外は、実施例4と同様に行った。

【0136】比較例5

実施例5中の現像液にエナント酸ジエタノールアミドを加えないこと以外は、実施例5と同様に行った。

【0137】比較例6

実施例6中の現像液にラウリン酸ジエタノールアミドを加えないこと以外は、実施例6と同様に行った。

【0138】比較例7

実施例7中の現像液にエナント酸ジエタノールアミドを加えないこと以外は、実施例7と同様に行った。

【0139】比較例8

実施例8中の現像液にラウリン酸モノエタノールアミドを加えないこと以外は、実施例8と同様に行った。

【0140】実施例及び比較例で作製した感光性永久マスク材料及び現像液について、最小現像時間、解像度及び現像残渣発生の有無を観察し、結果を表2に示した。

【0141】表2から、本発明になる現像液を用いて現像すると(実施例1～実施例8)、本発明の範囲外の現像液を用いた場合(比較例1～比較例8)に比べて、現像時間が短縮でき、解像度が良好で、現像残渣が発生しないことが分かった。中でも、実施例1を用いた現像液は、現像時間が短いことに加え、スプレー時の泡立ちもなく最も良好な現像液であった。

【0142】

【表1】

成分	材料	実施例(重量部)							
		1	2	3	4	5	6	7	8
(A)	合成例1で作製した樹脂溶液	126	—	—	—	102	—	—	—
	合成例2で作製した樹脂溶液	—	167	—	—	—	150	—	—
	合成例3で作製した樹脂溶液	—	—	166	—	—	—	171	—
	合成例4で作製した樹脂溶液	—	—	—	161	—	—	—	108
(B)	HPE-200(新中村化学工業社 製EO変性ビスフェノールAジ メタクリレートの商品名)	43	—	42	17	—	—	—	51
	APG-400(新中村化学工業社 製ポリプロピレンジコール 400ジアクリレートの商品名)	—	—	—	—	—	—	—	—
	SR-348(サートマー製EO 変性ビスフェノールA ジメタクリレートの商品名)	—	—	—	—	54	—	21	—
	TA-401(三洋化成工業社製 EO変性トリメチロールプロパ ントリアクリレートの商品名)	—	—	—	10	—	—	19	—
(C)	イルガキュア-901 (チバガイギー社製)	—	13	—	9	11	11	—	—
	イルガキュア-651 (チバガイギー社製)	5	—	—	—	—	—	5	—
	KAYACURE DETX (日本化薬社製)	1	2	—	—	1	1	1	—
	KAYACURE BP (日本化薬社製)	—	—	4	—	—	—	—	4
染料	4,4'-ビスジエチルアミノベ ンゾフェノン(和光純薬社製)	—	—	0.1	0.1	—	—	—	0.1
	ピクトリアピュアブルー	0.02	—	—	—	0.02	—	—	—
溶剤	マラカイトグリーン	—	—	0.02	0.02	—	—	0.02	0.02
	メチルエチルケトン	8	—	—	16	8	—	—	16
	アセトン	—	12	31	—	—	12	31	—

*1 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1

*2 2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン
-1-オン

*3 2,4-ジエチルチオキサントン

*4 ベンゾフェノン

【0143】

【表2】

	現像時間 ¹⁾ (秒)	解像度 (μm)	現像残渣発生 の有無
実施例1	25	90	無し
実施例2	40	120	無し
実施例3	60	90	無し
実施例4	55	120	無し
実施例5	35	120	無し
実施例6	50	120	無し
実施例7	75	120	無し
実施例8	55	120	無し
比較例1	105	150	無し
比較例2	165	200	有り
比較例3	215	150	無し
比較例4	現像不可	—	—
比較例5	125	200	無し
比較例6	185	250	有り
比較例7	320	300	無し
比較例8	現像不可	—	—

1) 現像時間: スプレー現像(スプレー圧: 0.8kg/mm²)により、パターンが形成される最小現像時間(秒)

【0144】

【発明の効果】本発明の現像液を用いた感光性永久マスクパターンの製造法によれば、現像時間を短縮し製造コストを低減でき、また現像残渣による不良を低減できることができることから、高密度、高精度、高信頼性を有するプリント回路板を得ることができる。得られたプリント回路板は、テレビ、オーディオ、ファクシミリ、通信機、測定器、制御器、交換器、ゲーム機等の各種の機器に良好に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

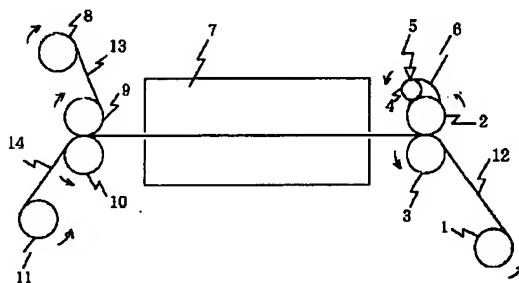
【図1】実施例1～4及び比較例1～4で用いた感光性エレメントの製造装置の略図。

【符号の説明】

1 ポリエチレンテレフタレートフィルムくり出しロー

ル
 2 フィードロール
 3 バッキングロール
 4 ドクタロール
 5 ナイフ
 6 感光性永久マスク材料の溶液
 7 乾燥機
 8 ポリエチレンフィルムくり出しロール
 9、10 ロール
 11 感光性エレメント巻き取りロール
 12 ポリエチレンテレフタレートフィルム
 13 ポリエチレンフィルム
 14 感光性エレメント

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶
 H 05 K 3/06
 3/28

識別記号

F I
 H 05 K 3/06
 3/28 G
 D

(72) 発明者 赤堀 聰彦
 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化
 成工業株式会社茨城研究所内

(72) 発明者 鈴木 健司
 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化
 成工業株式会社茨城研究所内
 (72) 発明者 西澤 ▲広▼
 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化
 成工業株式会社茨城研究所内